

**PRODUCTION OF COMPOUND OXIDE BY COMPLEX POLYMERIZATION METHOD**

Patent Number: JP6115934  
Publication date: 1994-04-26  
Inventor(s): KAKIHANA MASATO; others: 02  
Applicant(s): MASATO KAKIHANA; others: 02  
Requested Patent: ☐ JP6115934  
Application Number: JP19920265921 19921005  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01G1/00; C01B13/32; C01G3/00; C08G63/68  
EC Classification:  
Equivalents: JP3258392B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To produce high-performance compound oxide suitable for a superconductor, comprising a single phase.

**CONSTITUTION:** One or more selected from a carbonate, hydroxide, sulfate, carboxylate, halide and alkoxide of a metal to form a complex oxide is reacted with a hydroxycarboxylic acid or polyamino chelating agent to give a metal complex, which is subjected to polymerization reaction in a solvent to form a complex polymer, and then the complex polymer is burnt.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - 12



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-115934

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 G 1/00	S			
C 0 1 B 13/32	Z A A	9152-4 G		
C 0 1 G 3/00	Z A A			
C 0 8 G 63/68	N N J	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-265921

(22)出願日 平成4年(1992)10月5日

(71)出願人 592209124

垣花 真人

神奈川県大和市下鶴間603 1カトレアD

(71)出願人 592105701

吉村 昌弘

神奈川県綾瀬市寺尾中1丁目6番12号

(71)出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72)発明者 垣花 真人

神奈川県大和市下鶴間603 1カトレアD

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

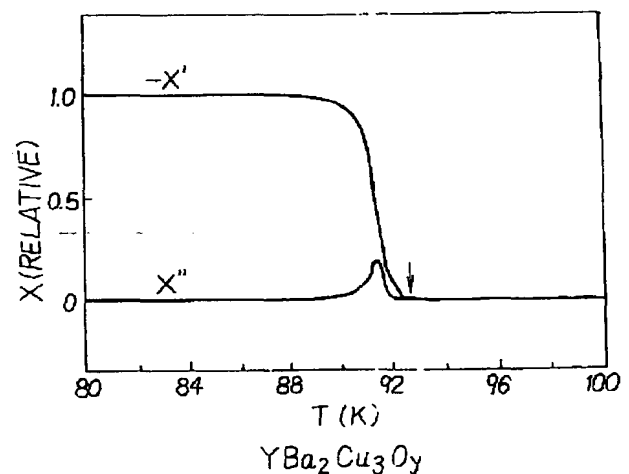
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 錯体重合法による複合酸化物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 超電導体に適した単一相からなる高性能な複合酸化物の製造方法を提供することにある。

【構成】 複合酸化物を形成する金属の炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、アルコキシドから選ばれた1種以上と、オキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤とを反応させて得た金属錯体を、溶媒中でポリオールと重合反応させて錯体重合体を形成し、これを焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】複合酸化物を形成する金属の炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、アルコキシドから選ばれた1種以上と、オキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤とを反応させて得た金属錯体を、溶媒中でポリオールと重合反応させて錯体重合体を形成し、これを焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項2】オキシカルボン酸が、クエン酸である請求項1の複合酸化物の製造方法。

【請求項3】ポリオールが、エチレングリコールである請求項1または請求項2の複合酸化物の製造方法。

【請求項4】複合酸化物が、酸化物超電導体である請求項1～3いずれか1の複合酸化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、錯体重合法による複合酸化物の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、オキシカルボン酸錯体重合法、中でもクエン酸法は、機能性セラミックス（磁性体、触媒、センサー、超電導体、誘電体、光学材料など）の原料粉体の製造に応用されている。

【0003】シー・マーシリー（C. Marcilly）らがジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・セラミックス・ソサイエティー、Vol. 53, p56（1970）に報告している方法では、金属の硝酸塩にクエン酸を加えて合成している。平林らは、日本金属学会会報、Vol. 26, p10（1987）で報告した方法では、イットリウム、バリウム、銅の硝酸塩にクエン酸とエチレングリコールを加えた系で、高温超電導体を合成している。垣花らは、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、Vol. 69, p867（1991）で、同様にイットリウム、バリウム、銅の硝酸塩にクエン酸とエチレングリコールを加えた系で、高温超電導体を合成する方法を報告している。

【0004】また、クエン酸のほかに、水溶液、有機溶媒から粉末を合成する方法として、共沈法、アルコキシド法、加水分解法なども知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらのクエン酸法は、硝酸または酢酸塩の水溶液に、クエン酸とエチレングリコールを加えて溶解させ、加熱濃縮をしてゲル化させている。ゲルは、エチレングリコールの溶液中に金属クエン酸塩が溶質として分散した状態となっており、クエン酸のカルボキシル基が金属イオンと、アルコール基が溶媒のエチレングリコールとの親和力を強め、一様に分散しているだけである。

【0006】すなわち、クエン酸やエチレングリコールを用いてはいても、複数成分のゾルが分散している混合

系となっている。これらを加熱等によって脱溶剤すれば、これらの複数成分のゾルが集合してゲル化する。これらのゲルを熱分解し得られたカラメル状の生成物を粉砕し焼成して複合酸化物が得られる。

【0007】現在、均一な組成を有する複合酸化物を得る方法として注目されている、共沈法、アルコキシド法、加水分解法などによっても、同様の複数成分の微粒子あるいはゾルの分散系を得る点では同様であり、これらを加熱反応させることによって、始めて複合酸化物が得られることになる。したがって、これらの方法は分散している個々の成分粒子は微細ではあるものの決して均一でなく、分散系を作製する段階あるいは乾燥（脱溶媒）段階において、不均化を伴うことを避けることができない。

【0008】また、これらの方法は、いずれも硝酸塩を使っているために、加熱濃縮時に硝酸や酸化窒素が発生することにより、発熱しゲル化物の不均化を、さらに助長させる。例えば、3成分系以上の複合酸化物である高温超電導体では、従来法で粉体を合成しても単相化することはできない。また、それら粉体をベレット化して電流密度を測定しても極めて低い。

【0009】本発明は、単相化した高性能な複合酸化物、特に酸化物超電導体を合成することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、複合酸化物を形成する金属の炭酸塩、水酸化物、硫酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、アルコキシドから選ばれた1種以上と、オキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤とを反応させて得た金属錯体を、溶媒中でポリオールと重合反応させて錯体重合体を形成し、これを焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法を提供するものである。

【0011】本発明において、目的の複合酸化物を形成する金属は、炭酸、水酸化物、硫酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、アルコキシドから選ばれた1種以上の形で供給された金属錯体とされる。このときの配位子としては、オキシカルボン酸またはポリアミノキレート剤が用いられる。この錯体形成反応は、溶媒中で行われる。溶媒としては、種々の液体が使用可能であるが、水またはアルコールが好ましい。

【0012】オキシカルボン酸としては、具体的にはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、タルトロン酸、グリセリン酸、オキシ酪酸、ヒドロアクリル酸、乳酸、グリコール酸などが好ましく用いられる。このうち、クエン酸は特に好ましい。

【0013】ポリアミノキレート剤としては、具体的にはエチレンジアミンテトラ酢酸、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミンテトラ酢酸、グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ニトリロトリ

酢酸、テトラエチレンペンタミンヘプタ酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラプロピオニル酸、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが好ましく用いられる。

【0014】この金属錯体は、次にグリコールと重合化させ、錯体重合体とする。グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が好ましく用いられる。このうち、エチレングリコールは特に好ましい。

【0015】グリコールの量は金属元素の全モル数に対して、2~200倍のモル数、望ましくは10~30倍が好ましい。グリコールが2倍モルより少ない場合は、重合化反応が起こりにくく錯体重合体を形成しないおそれがあるので好ましくない。200倍モルより多くなる場合は、それ以上グリコール添加の効果が増大せず、コストが増大するので好ましくない。

【0016】重合は、金属錯体の溶液にグリコールを加えて加熱することにより行う。この熱処理は、2段階で行うことが好ましい。まず、第1段階で溶媒を加熱除去する。このときの温度は、40~190℃、さらに望ましくは110~140℃程度が好ましい。溶媒の除去温度が40℃より低い場合は、除去に時間を要するので好ましくない。溶媒の除去温度が190℃より高い場合は、グリコールが早く蒸発して所望の錯体重合体が形成されないおそれがあるので好ましくない。

【0017】第2段階でこのコロイドをさらに加熱するとエステル化により重合が起こる。このときの重合化の温度は、100~300℃、さらに望ましくは140~190℃程度が好ましい。この温度が100℃より低い場合は、エステル化反応が進行しないおそれがあるので好ましくない。この温度が300℃より高い場合は、エステル化反応が局部的に進行して、不均一になるおそれがあるので好ましくない。

【0018】このようにして得た錯体重合体は、次に加熱分解して複合酸化物の粉末を得る。この加熱分解の温度は、250~800℃、さらに望ましくは300~400℃程度が適当である。温度が250℃未満の場合は熱分解が生じないおそれがあるので好ましくない。800℃を超える場合は、一部が焼結して単相化しないおそれがあるので好ましくない。

【0019】本発明において、複合酸化物は特に限定されないが、本発明の製造方法は希土類系あるいはビスマス系の酸化物超電導体の製造に好ましく利用できる。

【0020】

【作用】本発明では、金属錯体とグリコールを重合化することによって得られる錯体重合体を焼成することによって、複合酸化物が単相で得られる。この場合、グリコ

ールを過剰に加えることにより、3次的に重合化反応が進行し、複数の金属イオンが均一に3次的に分散配位した錯体重合体を形成する。この錯体重合体を熱処理することにより、各金属がそれぞれ別々の酸化物あるいは炭酸塩になることなく直接複合酸化物になるため単相化するものと思われる。

【0021】

【実施例】

(実施例1) 炭酸イットリウム ( $Y_2O_3$  含有量55.90重量%) 6.06g、炭酸バリウム ( $BaO$  含有量77.80重量%) 11.82g、塩基性炭酸銅 ( $CuO$  含有量70.56重量%) 13.53gに、純水100gとクエン酸27.3gを加え分散した。分散後、エチレングリコール265gを加え、90℃で加熱溶解した。次に、120℃に加熱して濃縮してコロイド状溶液とし、190℃で加熱して錯体重合化させ、さらに300℃で加熱して、薄茶色の粉体30.2gを得た。

【0022】この粉体を、850℃で6時間焼成した後、乳鉢で粉砕した。この粉末0.5gを $2t/cm^2$ の圧力でプレスして、直径10mm、厚さ1mmの円板状に成形し、900℃で20時間焼成した後、400℃で20時間アニールして、複合酸化物のペレットを得た。

【0023】このペレットは、X線回折分析及びラマン散乱測定では、 $YBa_2Cu_3O_y$ 以外の相は認められなかった。また、図1に示すように、複素帯磁率の測定によっても非超電導体相の極めて少ない超電導体であることが確認された。直流4端子法により測定した臨界電流密度は、77Kにおいて2000A/ $cm^2$ であった。

【0024】(実施例2) 炭酸ビスマス ( $Bi_2O_3$  含有量90.05重量%) 8.28g、塩基性炭酸鉛 ( $PbO$  含有量82.75重量%) 2.16g、炭酸ストロンチウム ( $SrO$  含有量69.85重量%) 5.93g、炭酸カルシウム ( $CaO$  含有量55.43重量%) 4.47g、塩基性炭酸銅 ( $CuO$  含有量70.56重量%) 6.81gに、クエン酸28gを溶解した水溶液127gを加え分散した。分散後、エチレングリコール265gを加え、90℃で加熱溶解した。次に、120℃に加熱して濃縮してコロイド状溶液とし、190℃で加熱して錯体重合化させ、さらに300℃で加熱して、薄茶色の粉体29.6gを得た。

【0025】この粉体を、800℃で15時間焼成した後、乳鉢で粉砕した。この粉末0.5gを $2t/cm^2$ の圧力でプレスして、直径10mm、厚さ1mmの円板状に成形し、850℃で94時間焼成した後、電気炉内で徐冷して、複合酸化物のペレットを得た。

【0026】このペレットは、X線回折分析及びラマン散乱測定で $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 以外の相は認められなかった。また、図2に示すように、

複素帯磁率の測定によっても非超電導体相の極めて少ない超電導体であることが確認された。

【0027】(実施例3) 炭酸ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 含有量90.05重量%)12.94g、炭酸ストロンチウム( $\text{SrO}$ 含有量69.85重量%)7.42g、炭酸カルシウム( $\text{CaO}$ 含有量55.43重量%)2.02g、炭酸イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含有量55.90重量%)1.01g、塩基性炭酸銅( $\text{CuO}$ 含有量70.06重量%)5.68gに、クエン酸26.7gを溶解した水溶液124gを加え分散した。分散後、エチレングリコール258gを加え、90℃で加熱溶解した。次に、120℃に加熱して濃縮してコロイド状溶液とし、190℃で加熱して錯体重合化させ、さらに300℃で加熱して、薄茶色の粉体29.6gを得た。

【0028】この粉体を、840℃で12時間焼成した後、乳鉢で粉碎した。この粉末0.5gを $3\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスして、直径10mm、厚さ1mmの円板状に成形し、865℃で12時間焼成した後、電気炉内で徐冷して、複合酸化物のペレットを得た。

【0029】このペレットは、X線回折分析及びラマン散乱測定では $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 以外の相は認められなかった。また、図3に示すように、複素帯磁率の測定によっても非超電導体相の極めて少ない超電導体であることが確認された。

【0030】(実施例4) 水酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含有量40.51重量%)8.36g、水酸化バリウム( $\text{BaO}$ 含有量64.32重量%)14.30g、塩基性炭酸銅( $\text{CuO}$ 含有量70.56重量%)13.53gに、クエン酸32gを溶解したエタノール溶液120gおよびエチレングリコール350gを加え分散した。分散後、これを90℃で加熱溶解し、120℃に加熱して濃縮してコロイド状溶液とし、190℃で加熱して錯体重合化させ、さらに300℃で加熱して、薄茶色の粉体35.5gを得た。

【0031】この粉体を、酸素雰囲気中790℃で24時間焼成した後、乳鉢で粉碎した。この粉末0.5gを $3\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスして、直径10mm、厚さ1mmの円板状に成形し、酸素雰囲気中780℃で66時間焼成した後、電気炉内で徐冷して、複合酸化物のペレットを得た。

【0032】このペレットは、X線回折分析及びラマン散乱測定では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ 以外の相は認められなかった。また、図4に示すように、複素帯磁率の測定によっても非超電導体相の極めて少ない超電導体であることが確認された。

【0033】(実施例5) 硝酸ビスマス32ミリモル、硝酸鉛8ミリモル、硝酸ストロンチウム40ミリモル、硝酸カルシウム4水塩40ミリモル、硝酸銅4水塩60ミリモルを純水200mlに溶解し、炭酸カリウム250ミリモルを加えて、炭酸塩として共沈させた後水洗し

た。得られた炭酸塩スラリー100mlに、クエン酸130ミリモルを加えて分散させた。分散後エチレングリコール265gを加え、90℃で加熱溶解した。次に、120℃に加熱して濃縮してコロイド状溶液とし、190℃で加熱して錯体重合化させ、さらに300℃で加熱して、薄茶色の粉体30.2gを得た。

【0034】この粉体を、800℃で15時間焼成した後、乳鉢で粉碎した。この粉末0.5gを $2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスして、直径10mm、厚さ1mmの円板状に成形し、酸素雰囲気中850℃で94時間焼成した後、電気炉内で徐冷して、複合酸化物のペレットを得た。

【0035】このペレットは、X線回折分析及びラマン散乱測定では $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 以外の相は認められなかった。また、図5に示すように、複素帯磁率の測定によっても非超電導体相の極めて少ない超電導体であることが確認された。

【0036】(比較例1) 硝酸イットリウム4水塩30ミリモル、硝酸バリウム60ミリモル、硝酸銅4水塩90ミリモルに、純水250gとクエン酸130ミリモルを加えて溶解させた。溶解後エチレングリコール18gを加え、90℃で加熱濃縮してコロイド状溶液とし、さらに300℃で熱分解して、カラメル状の塊状粉体43.8gを得た。

【0037】この粉体を、850℃で6時間焼成した後、乳鉢で粉碎した。この粉末0.5gを $2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスして、直径10mm、厚さ1mmの円板状に成形し、940℃で20時間焼成した後、400℃で20時間アニールして、複合酸化物のペレットを得た。

【0038】このペレットは、X線回折分析及びラマン散乱測定を行ったところ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 相が認められたが、図6に示すように、複素帯磁率の測定では、超電導体中に非超電導体相が存在することが確認された。直流4端子法により測定した臨界電流密度は、77Kにおいて $300\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

【0039】(比較例2) 硝酸ビスマス32ミリモル、硝酸鉛8ミリモル、硝酸ストロンチウム40ミリモル、硝酸カルシウム4水塩40ミリモル、硝酸銅4水塩60ミリモルに、クエン酸130ミリモルを溶かした水溶液127gを加えて溶解した。溶解後エチレングリコール258gを加え、90℃で加熱濃縮してコロイド状溶液とし、さらに300℃で熱分解して、薄茶色の粉体30.2gを得た。

【0040】この粉体を、800℃で15時間焼成した後、乳鉢で粉碎した。この粉末0.5gを $2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスして、直径10mm、厚さ1mmの円板状に成形し、酸素雰囲気中850℃で94時間焼成した後、電気炉内で徐冷して、複合酸化物のペレットを得た。

【0041】このペレットは、X線回折分析及びラマン散乱測定を行ったところ、 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の相が認められたが、図7に示すように、複素帯磁率の測定では、超電導体中に非超電導体相が存在することが確認された。

【0042】（比較例3）硝酸イットリウム4水塩30ミリモル、硝酸バリウム60ミリモル、硝酸銅4水塩90ミリモルに、純水90gに溶解した。この溶液を、シュウ酸28.5gを溶かしたエタノール溶液840g（1000ml）中に攪拌しながら滴下し、シュウ酸塩の沈殿を生成させた。沈殿生成物は、1000mlの95%エタノールで5回洗浄し、ろ過後110℃で乾燥した。

【0043】この結果得られたシュウ酸塩45gを、850℃で6時間焼成した後、乳鉢で粉砕した。この粉末0.5gを2t/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスして、直径10mm、厚さ1mmの円板状に成形し、940℃で20時間焼成した後、400℃で20時間アニールして、複合酸化物のペレットを得た。

【0044】このペレットは、X線回折分析及びラマン散乱測定を行ったところ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  相が認められたが、図8に示すように、複素帯磁率の測定では、超電導体中に非超電導体相が存在することが確認された。直流4端子法により測定した臨界電流密度は、77Kに

おいて250A/cm<sup>2</sup>であった。

【0045】

【発明の効果】本発明の製造方法によると、種々の複合酸化物が単一相で得られる。本発明の製造方法で、酸化物超電導体を製造する場合は、非超電導体相が実質的に含まれず、臨界温度および臨界電流密度の高い超電導体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の超電導体の複素帯磁率の測定結果を示す図である。

【図2】実施例2の超電導体の複素帯磁率の測定結果を示す図である。

【図3】実施例3の超電導体の複素帯磁率の測定結果を示す図である。

【図4】実施例4の超電導体の複素帯磁率の測定結果を示す図である。

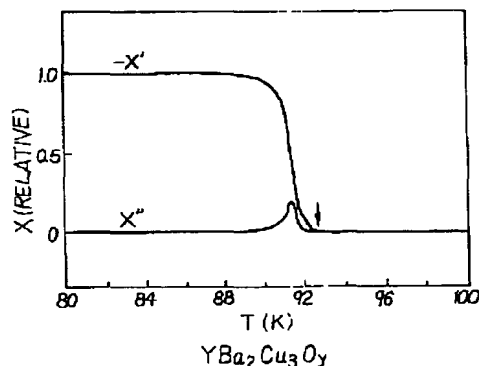
【図5】実施例5の超電導体の複素帯磁率の測定結果を示す図である。

【図6】比較例1の超電導体の複素帯磁率の測定結果を示す図である。

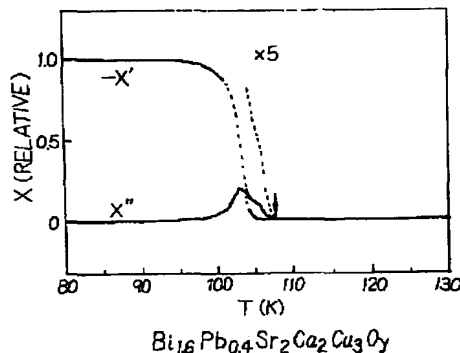
【図7】比較例2の超電導体の複素帯磁率の測定結果を示す図である。

【図8】比較例3の超電導体の複素帯磁率の測定結果を示す図である。

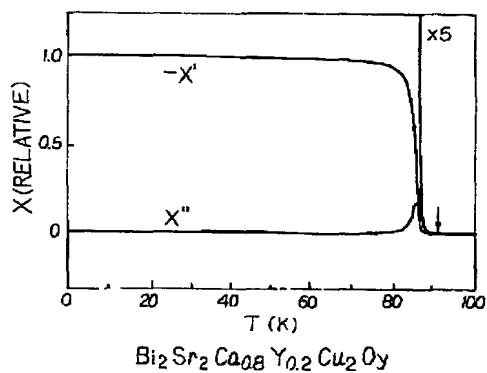
【図1】



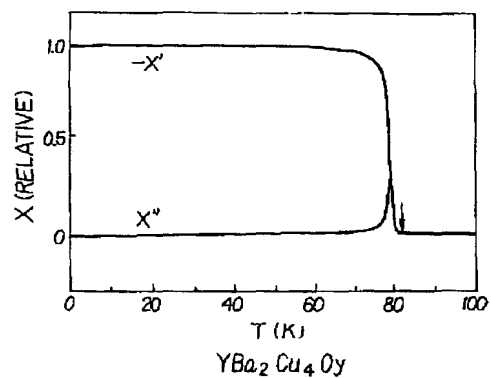
【図2】



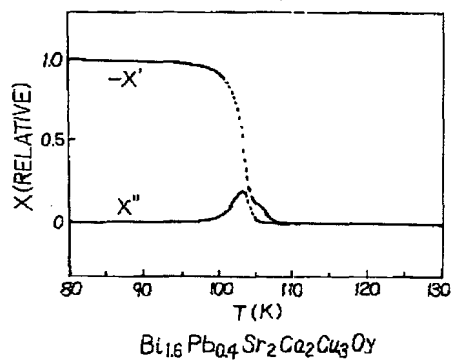
【図3】



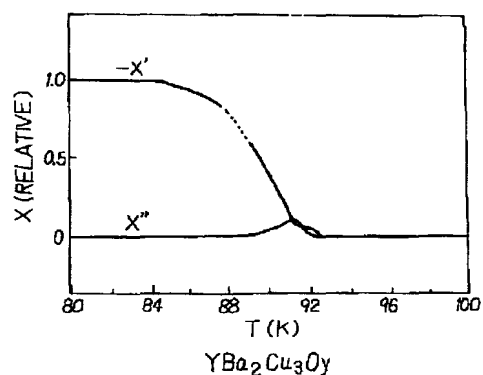
【図4】



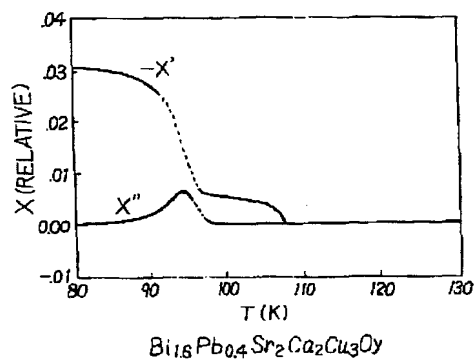
【図5】



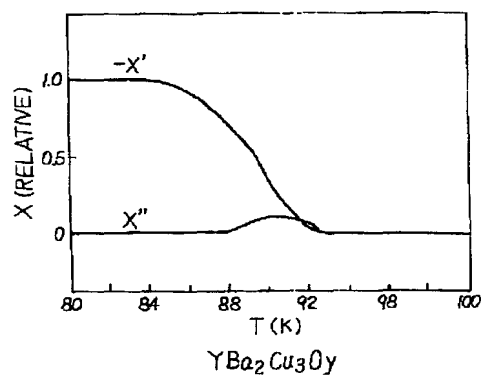
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 吉村 昌弘  
神奈川県綾瀬市寺尾中1-6-12

(72)発明者 檜山 進  
神奈川県平塚市田村6308-4